

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 3345254 A1

⑤① Int. Cl. 3:
C22 F 1/04

②① Aktenzeichen: P 33 45 254.7
②② Anmeldetag: 14. 12. 83
④③ Offenlegungstag: 20. 8. 84

DE 3345254 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
16.12.82 FR 8221496

⑦① Anmelder:
PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris, FR

⑦④ Vertreter:
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Moreaux, François, 54000 Nancy, FR; Naud,
Jean-Michel, 54350 Mont Saint Martin, FR; Beck,
Gérard, 54180 Heillecourt, FR

④ Zusatz zur Wasserabschreckung durch Eintauchen von Aluminiumbasislegierungen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Medium zum Wasserabschrecken von Aluminiumlegierungswerkstücken, die vorab auf eine Temperatur von wenigstens 430°C gebracht sind; es weist, je Liter Wasser, 5 bis 35 g und vorzugsweise 6 bis 20 g Polyvinylpyrrolidon und 50 bis 250 g eines Zusatzes auf, der an der Oberfläche der Werkstücke im Augenblick ihrer Einführung in das Abschreckmedium eine reversible Polyvinylpyrrolidonausfällung hervorruft.
Der wirksamste Zusatz ist das Natriumchlorid mit einer Konzentration von 100 bis 250 g/l.

14.12.83

BEETZ & PARTNER

Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22
Telefon (089) 227201 - 227244 - 295910
Telex 522048 - Telegramm Allpat* München

503-35.669P

Patentanwälte
European Patent Attorneys

3345254

Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.
Dr.-Ing. R. BEETZ jun.
Dr.-Ing. W. TIMPE
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIA
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT † 1981

14. Dez. 1983

Patentansprüche

1. Wässeriges Medium auf Polyvinylpyrrolidonbasis zum Abschrecken von Aluminiumbasislegierungs-Werkstücken, die vorab auf eine Temperatur von wenigstens 430 °C gebracht sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß es je 1 l Wasser 5 bis 35 g, vorzugsweise 6 bis 20 g, Polyvinylpyrrolidon und 50 bis 250 g eines Zusatzes enthält, der an der Oberfläche der Werkstücke im Augenblick ihrer Einführung in das Abschreckmedium eine reversible Polyvinylpyrrolidonausfällung hervorruft.
2. Wässeriges Abschreckmedium nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyvinylpyrrolidon eine mittlere Molekularmasse von wenigstens 400 000 bis höchstens 1 000 000 aufweist.
3. Wässeriges Abschreckmedium nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Zusatz Natriumchlorid mit einer Konzentration von 100 bis 250, vorzugsweise 150 bis 250, g/l ist.

503-(BR 2369)-TF

PCUK, PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN
F-92087 PARIS LA DEFENSE

Zusatz zur Wasserabschreckung durch Eintauchen von
Aluminiumbasislegierungen

Die Erfindung bezieht sich auf einen Zusatz zum Abschrecken von Aluminiumbasislegierungen durch Eintauchen in ein wässriges Medium.

Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der Aluminiumbasislegierungen mit hohen mechanischen Eigenschaften zur Erzielung ihrer optimalen Eigenschaften einer Folge von thermomechanischen Behandlungen und insbesondere einer Abschreckung unterworfen werden muß, die allgemein einer Festlösungsbehandlung bei hoher Temperatur, allgemein wenigstens gleich 430°C folgt.

Gegenwärtig wird das Abschrecken in kaltem, lauem oder kochendem Wasser je nach den Einzelfällen durchgeführt, und die erhaltenen Ergebnisse stellen nicht immer den besten möglichen Kompromiß zwischen den angestrebten mechanischen Eigenschaften, der Abmessungsstabilität der Werkstücke und ihrer Beständigkeit gegenüber (beispielsweise) der Spannungskorrosion dar.

COPY

BAD ORIGINAL

Es ist bekannt, daß das Abschrecken der Eisenlegierungen (Kohlenstoffstähle oder legierten Stähle), das häufig in besonderen Ölen vorgenommen wird, auch in wässrigen Medien durchgeführt werden kann, denen unter den wasserlöslichen organischen Polymeren gewählte Hilfsmittel zugesetzt sind.

So empfahl 1960 die Firma WYANDOTTE CHEMICAL C^O in einem Handelsvermerk bereits die Verwendung von Polyoxyalkylenglycolen als Zusatz zu den Abschreckmedien. Das mit dem Warenzeichen "PLURACOL V 10" bezeichnete Produkt hatte eine Molekularmasse von 25 000 bis 35 000.

Im "Metals Handbook" ist angegeben, daß der Zusatz von 0,01 % Polyvinylalkohol in das Abschreckwasser die Abkühlungsgeschwindigkeit während der "Erhitzungs"-Phase merklich verbessert.

In der FR-PS 1 384 244 (= US-PS 3 220 893) von UNION CARBIDE C^O sind wässrige Medien auf Basis von Polyalkylenglycolen beschrieben, denen antikorrosive Mittel, wie z. B. das Nitrit oder die Borate, zugesetzt sind.

In der FR-PS 1 525 603 von BASF AG wird der Zusatz eines (-CO-NH-)-Gruppen enthaltenden wasserlöslichen Polymeren mit einem Gehalt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew. % vorgeschlagen.

Gemäß der DE-OS 2 349 225 nimmt man einen Zusatz von 0,4 bis 10 Gew. % eines Polyacidsäuresalzes zum Wasser vor.

Nach der FR-PS 2 316 336 (= US-PS 4.087 290) von HOUGHTON & C^O ist der Zusatz ebenfalls ein wasserlösliches Polyacrylsäuresalz.

Schließlich wird in der US-PS 3 902 929 von PARK CHEMICAL COMPANY die Verwendung von Polyvinylpyrrolidon einer mittleren Molekularmasse zwischen 5000 und 400 000 mit Zusatz von Nitrit und/oder Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) als Anti-korrosionsmittel und eines Biozids, wie z. B. des Paraformaldehyds, empfohlen.

Jedoch findet sich in keiner dieser Druckschriften eine Angabe oder eine Anregung hinsichtlich der Möglichkeit, diese Zusätze für das Wasserabschrecken der Aluminiumbasislegierungen zu verwenden.

Es ist bekannt, daß das Abschrecken der Aluminiumlegierungen vom Abschrecken der Stähle unterschiedene Gefügeerscheinungen hervorruft, so daß man keine einfache Übertragung vom einen Bereich zum anderen vornehmen kann.

Man hat also versucht, ein besonderes wässriges Abschreckmedium für Aluminiumlegierungen zu entwickeln, das den besten möglichen Kompromiß einerseits zwischen den mechanischen Zugfestigkeitseigenschaften und der Abmessungsstabilität der dünnen oder mit Präzision gepreßten Erzeugnisse gegenüber dem Abschrecken mit der Isothermie der Oberflächen und der Reproduzierbarkeit der Abkühlungen als wesentlichem Kriterium und andererseits zwischen den mechanischen Zugfestigkeitseigenschaften und den Abschreckrestspannungen der dicken Erzeugnisse mit dem Erzielen von erhöhten und reproduzierbaren Ab-

kühlungsgeschwindigkeiten, die ein rasches Abschrecken der Legierungen im kritischen Abschreckungsbereich ($400-250^{\circ}\text{C}$) ohne übermäßiges Anlassen der Haut des Metalls, insbesondere bei hoher Temperatur zwischen 500 und 400°C , ermöglichen, als wesentlichem Kriterium sichert, wobei diese Kompromisse durch Einführen von geeignet gewählten Zusätzen in das Abschreckwasser erhalten werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein entsprechend geeignetes wässriges Medium zum Abschrecken von Aluminiumbasislegierungs-Werkstücken auf Polyvinylpyrrolidonbasis zu entwickeln.

Gegenstand der Erfindung, womit diese Aufgabe gelöst wird, ist ein wässriges Medium auf Polyvinylpyrrolidonbasis zum Abschrecken von Aluminiumbasislegierungs-Werkstücken, die vorab auf eine Temperatur von wenigstens 430°C gebracht sind, mit dem Kennzeichen, daß es je 1 l Wasser 5 bis 35 g, vorzugsweise 6 bis 20 g, Polyvinylpyrrolidon und 50 bis 250 g eines Zusatzes enthält, der an der Oberfläche der Werkstücke im Augenblick ihrer Einführung in das Abschreckmedium eine reversible Polyvinylpyrrolidon-ausfällung hervorruft.

Im Rahmen der Erfindung kann man Polyvinylpyrrolidon verwenden, das von BASF unter der Bezeichnung "K 90" hergestellt wird und dessen mittlere Molekularmasse etwa 700 000 und in allen Fällen über 400 000 und maximal 1 000 000 ist.

Der Zusatz kann unter den wasserlöslichen organischen Stoffen oder Mineralsalzen gewählt werden, die in Wasser

und in den wässrigen Polyvinylpyrrolidonlösungen löslich sind. Das Natriumchlorid erwies sich indessen als der am besten geeignete Zusatz zur Verwirklichung der Erfindung. Der Zusatz kann mit einem Gehalt im Bereich von 50 bis 250 g/l und, wenn es sich um NaCl handelt, im Bereich von 100 bis 250 g/l, vorzugsweise von 150 bis 200 g/l, eingeführt werden.

Man stellte fest, daß das Abschrecken einer zylindrischen Aluminiumlegierungsprobe durch Eintauchen in das erfindungsgemäße Abschreckmedium die folgenden Wirkungen hatte:

1°) Für Polyvinylpyrrolidonkonzentrationen (im folgenden mit "PVP" abgekürzt) von 6 bis 20 g/l Wasser und mit Natriumchloridzusatz erhält man eine Abkühlung:

von gleichmäßig verlangsamten Typ mit im Maße steigender NaCl-Konzentration (bis zu 100 g/l) immer langsameren mittleren Abkühlungsgeschwindigkeiten,

von gleichmäßig beschleunigtem Typ (bis zu 250 °C) mit wachsenden mittleren Abkühlungsgeschwindigkeiten, wenn der Gehalt an NaCl von 150 g/l auf 250 g/l anwächst. In diesem Fall ist die Abkühlungsgeschwindigkeit etwas höher (zwischen 500 und 400 °C) oder geringer (im kritischen Abschreckbereich 400-250 °C) als diejenige, die man durch Eintauchen in nicht gerührtes Wasser bei 60 °C erreicht.

NaCl

Man muß also den PVP-Lösungen 150 bis 200 g/l/zusetzen, um eine Abkühlung von beschleunigtem Typ zu erhalten, die für den Kompromiß zwischen mechanischen Eigenschaften

und Abschreckverformungen günstig ist.

2^o) Man beobachtet beim Eintauchen eine fortschreitende und reversible Ausfällung einer dicken und isolierenden PVP-Schicht an der Oberfläche der Probe (an deren Boden beginnend) und dann eine schnelle und vollständige Wiederauflösung dieser Schicht am Ende der Abkühlung (bei 100-150 °C) wenn die Gehalte an aufgelösten Zusätzen unter oder gleich 20 g/l PVP und 250 g/l NaCl bleiben.

3^o) Das Rühren ermöglicht eine Beschleunigung der Abkühlungsgeschwindigkeiten der Lösungen mit 100 g/l NaCl, beschleunigt jedoch nicht merklich die Abkühlung in den Lösungen mit 150 und 200 g/l NaCl, die also gegenüber Rührunterschieden wenig empfindlich sind. Es begünstigt andererseits die gleichzeitige Ausfällung des PVP auf der ganzen Oberfläche der Probe, was à priori gleichfalls für die Reproduzierbarkeit der Behandlungen und die Minimierung der Verformungen oder Restspannungen in Werkstücken großer Abmessungen günstig ist.

4^o) Für NaCl-Gehalte von 250 bis 200 g/l ist die Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig vom PVP-Gehalt (zwischen 6 und 20 g/l) und vom oberflächlichen Oxidationszustand des Metalls. Weiter ergeben, im Gegensatz zum kalten oder, insbesondere, warmen Wasser (60 °C), die Lösungen mit 12,5 g/l PVP + 150 bzw. 200 g/l NaCl, die unter den gleichen Bedingungen aus der gleichen Basisstoffgruppe hergestellt waren, reproduzierbare Abkühlungen, die gegenüber der Temperatur der Lösung zwischen 15 und 25 °C wenig empfindlich sind.

Fluid	Abkühlungs- geschwin- digkeit in °/s	Deformation der Rohre n°				Mittel- wert	Mini/ Maxi
		1	2	4	3		
FVP 12,5 g/l + 150 g NaCl	250	+0,11	0,08	0,13	0,09	0,10	0,14
FVP 12,5 g/l + 200 g NaCl	350	+0,18	0,10	0,17	0,08	0,14	+0,14/-0,22
Luft	1,1	+0,14	+ 0,08	+ 0,10	+ 0,06	+0,095	0,02/0,18
Wasser 20 °C	600	+0,58	+ 0,50	+ 0,30	+ 0,61	+0,50	0,22/0,92
Wasser 60 °C	200	+0,26	+ 0,05	- 0,03	+ 0,02	+0,11	-0,09/0,30

Beispiel 2

Man maß anschließend den Einfluß des Abschreckens auf die mechanischen Eigenschaften und die Verformungen von Blechen aus "7075" (AZ8GU) mit Abmessungen von 400 x 400 x 8 die durch rasches vertikales Eintauchen in einen Behälter von 200 l abgeschreckt wurden. Die Bleche waren vorab einer Festlösungswärmebehandlung von 4 h bei 480 °C unterworfen worden.

Man führte Vergleichsversuche durch Abschrecken in Wasser von 20 °C und 60 °C durch. Die Ergebnisse sind die folgenden:

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse der Abschreckung eines geschlitzten Rohres aus AU4G (2017) und eines Blechs aus "7075" zusammengefaßt, die den Vorteil der Lösungen von PVP + Salz zeigen. +)

Die Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Optimale Konzentrationen: Wässrige Lösung von 5 bis 20 g PVP/l, vorzugsweise 10 bis 15 g/l, mit Zusatz von 100 bis 250 g und vorzugsweise von 120 bis 200 g/l NaCl.

Beispiel 1

Der eine Auswertung der Verformung aufgrund des Abschreckens bezweckende Versuch wurde mit einem Rohr aus AU4G (2017) mit $L=230$ mm, \varnothing 60 mm, $e = 2,5$ mm durchgeführt, das nach einer Mantellinie mit 25 mm zwischen den Lippen geschlitzt war.

Das Rohr wurde einer Festlösungswärmebehandlung von 15 min bei 480°C unterworfen.

Man behandelte Gruppen von vier Rohren, die durch vertikales Eintauchen in einen Behälter von 100 l ohne Rühren abgeschreckt wurden. Man maß anschließend die Verengung (-) oder Erweiterung (+) der Lippen an 5 Abstände von 40 mm aufweisenden Punkten und nahm den Mittelwert der 5 Messungen bei jedem der 4 Rohre.

Man führte außerdem Vergleichsversuche mit Wasser von 20°C , Wasser von 60°C und Luft durch:

+). Die Nummern 2017 und 7075 sind Bezeichnungen in den Aluminium-Association-Normen

Abschreck- fluid	Elastizi- tätsgrenze 0,2 MPa	Bruch- last MPa	Deh- nung %	Deformation im Pfeil "Tuile" in mm		Abkühlungs- geschwin- digkeit °C/s
12,5 g/l PVP + 150 g NaCl	487	563	15,5	0,0	0,0	80
12,5 g/l PVP + 200 g NaCl	487	563	16,1	0,0	0,0	100
Wasser 20 °C	498	568	11,6	1,5	1,5	200
Wasser 60 °C	486	559	12,5	5	7	60/110

Es ist also ersichtlich, daß dieses Abschreckmedium den Kompromiß zwischen der mechanischen Festigkeit, der Abschreckverformung und den Restspannungen beträchtlich verbessert. Es ergibt merklich bessere und besser reproduzierbare Ergebnisse als das bisher praktizierte Abschrecken im warmen Wasser.

Die in diesem NaCl enthaltenden Medium abgeschreckten Aluminiumlegierungswerkstücke müssen selbstverständlich eine Endspülung in Wasser durchmachen, um jede Gefahr späterer Korrosion, wenn sie auch sehr gering sei, zu vermeiden.

Obwohl andere Salze, wie z. B. das Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (bis zu 50 g/l), das Natriumsulfat (bis zu 80 g/l) interessante Ergebnisse liefern, konnte nur das Natriumchlorid gleichzeitig die Stabilität des Abschreckmediums (es ruft keine irreverisiblen Ausfällung des PVP hervor) und den optimalen Kompromiß zwischen den verschiedenen angestrebten Eigenschaften sichern.